

Donorstärken in 1,2-Dichloräthan, 3. Mitt.¹

Von

V. Gutmann und U. Mayer

Aus dem Institut für Anorganische Chemie
der Technischen Hochschule Wien

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 23. November 1966)

Unter Berücksichtigung des Restdonorgehaltes im Lösungsmittel wurden die Dissoziationskonstanten $K_{D \cdot \text{SbCl}_5}$ neu bestimmt.

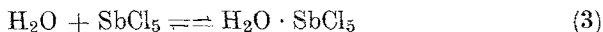
$K_{D \cdot \text{SbCl}_5}$ previously reported were corrected by taking into consideration the donating impurities in 1,2-dichloroethane.

Farbindikatoren (*Ind*), wie p-Nitroazobenzol (*NAB*) und *trans*-Azobenzol (*AB*), ermöglichen eine spektrophotometrische Messung der Gleichgewichte zwischen SbCl_5 und verschiedenen Donatoren (*D*) in 1,2-Dichloräthan^{1, 2}.



Meßbedingungen und Absorptionseigenschaften der Indikatoren *AB* und *NAB* bzw. ihrer SbCl_5 -Komplexe erfordern ein Arbeiten im Konzentrationsbereich von $c_{\text{Ind}} \sim 5 \cdot 10^{-5}$ Mol/l.

Durch geeignete Vorbehandlung wurde 1,2-Dichloräthan erhalten, das als einzige nicht-inerte Verunreinigung Wasser enthält, dessen letzte Reste nicht entfernt werden konnten. Demnach tritt zu den Gleichgewichten (1) und (2) die Konkurrenzreaktion (3) hinzu.



¹ 2. Mitt.: V. Gutmann, E. Wychera und F. Mairinger, Mh. Chem. **97**, 1265 (1966).

² V. Gutmann, A. Steininger und E. Wychera, Mh. Chem. **97**, 460 (1966).

Aus der tatsächlich beobachteten Änderung von $K_{D \cdot \text{SbCl}_5}$ (unkorrigiert) bei variablem SbCl_5 -Angebot wurde ein mittlerer Restdonorgehalt (\approx Wassergehalt) im Lösungsmittel von etwa $2,5 \cdot 10^{-4}$ Mol/l und $K_{\text{H}_2\text{O} \cdot \text{SbCl}_5} \sim 5 \cdot 10^{-6}$ Mol/l (20°C) abgeschätzt.

Als Anhaltspunkte dienten Wasserbestimmungen nach *K. Fischer* sowie orientierende Relativmessungen, wonach Wasser hinsichtlich seiner Donorstärke zwischen Aceton und Äther einzureihen ist.

Tabelle 1. Dissoziationskonstante $K_{D \cdot \text{SbCl}_5}$ in 1,2-Dichloräthan bei 20°C und Donorzahlen der Lösungsmittel⁴

Donor	$K_{D \cdot \text{SbCl}_5}$	ρ_K	DZ_{SbCl_5}
Tributylphosphat	$3,5 \cdot 10^{-11}$	10,5	
Trimethylphosphat	$5,2 \cdot 10^{-10}$	9,3	23,0
Tetrahydrofuran	$1,2 \cdot 10^{-7}$	6,9	$\sim 19,0$
Tricresylphosphat	$1,6 \cdot 10^{-7}$	6,8	
Triphenylphosphat	$1,6 \cdot 10^{-7}$	6,8	
Wasser	$5,5 \cdot 10^{-6}$	5,3	18,0
Aceton	$1,4 \cdot 10^{-5}$	4,9	17,0
Äthylacetat	$1,5 \cdot 10^{-5}$	4,8	16,5
Propandiolcarbonat	$1,1 \cdot 10^{-3}$	3,0	15,1
Sulfolan	$1,2 \cdot 10^{-3}$	2,9	
Acetonitril	$1,4 \cdot 10^{-3}$	2,8	14,1
Dimethylsulfon	$1,9 \cdot 10^{-3}$	2,7	
Diphenylsulfon	$4,4 \cdot 10^{-3}$	2,4	
Benzonitril	$7,2 \cdot 10^{-3}$	2,1	
Azobenzol	$2 \cdot 10^{-8}$	7,7	
p-Nitroazobenzol	$6 \cdot 10^{-6}$	5,2	

Zur Durchführung der Korrekturberechnungen wurde das System $NAB-\text{SbCl}_5$ herangezogen, unter Verwendung früher mitgeteilter³ spektroskopischer Daten für AB , NAB , $AB \cdot \text{SbCl}_5$ und $NAB \cdot \text{SbCl}_5$.

Nach Tab. 1 sind Sulfone und Nitrile schwache Donatoren, Ketone und Carbonsäureester stärker, während Kohlensäureester eine Mittelstellung einnehmen. Äther sind stärkere Donatoren als Ketone oder Carbonsäureester, im Gegensatz zu den Ergebnissen früherer qualitativer ΔH -Messungen⁵. Wasser erscheint als ein Lösungsmittel mittlerer Donorstärke, als „Äther“, dem der $+I$ -Effekt der Alkylgruppen fehlt.

Soweit ΔH -Messungen zur Verfügung standen, konnte eine annähernd lineare Beziehung zwischen $\log K$ und den kalorimetrisch ermittelten Donorzahlen⁴ $DZ_{\text{SbCl}_5} \equiv -\Delta H_{D \cdot \text{SbCl}_5}$ festgestellt werden.

³ *A. Steininger* und *V. Gutmann*, *Mh. Chem.* **97**, 171 (1966).

⁴ *V. Gutmann* und *E. Wyckera*, *Inorg. Nucl. Chem. Letters* **2**, 257 (1966); *Rev. Chim. Min.*, im Druck.

⁵ *I. Lindqvist* und *M. Zackrisson*, *Acta Chem. Scand.* **14**, 453 (1960).

Zur Erfassung schwacher bzw. mittelstarker Donatoren können *trans*-Azoxybenzol (*AOB*) und Phenanthrenchinon-(9,10) (*PCH*) bzw. 1,9-Benzanthron-(10) (*BA*) verwendet werden, deren Dissoziationskonstante $K_{Ind \cdot SbCl_5}$ in Tab. 2 angegeben sind.

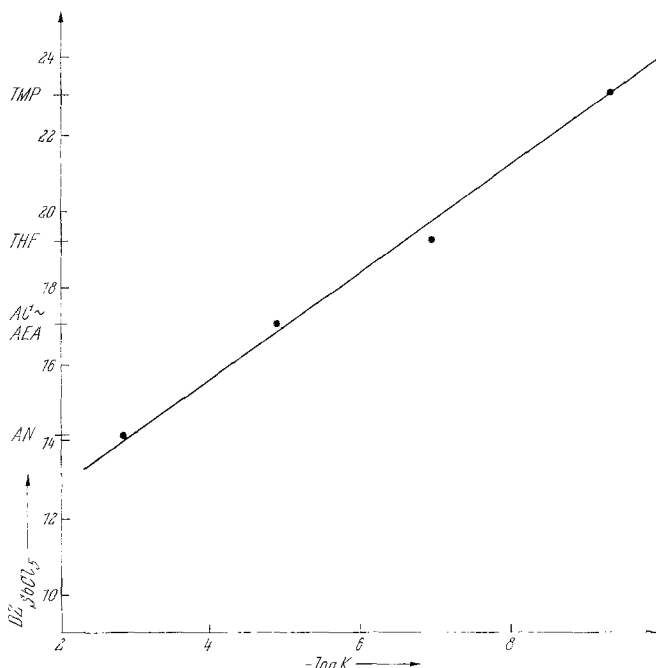


Abb. 1. Beziehung zwischen DZ_{SbCl_5} und Dissoziationskonstante K . *AN* = Acetonitril, *AC* = Aceton, *AEA* = Äthylacetat, *THF* = Tetrahydrofuran, *TMP* = Trimethylphosphat.

Tabelle 2. Meßlängenwellen, molare Extinktionskoeffizienten und Gleichgewichtskonstanten der $SbCl_5$ -Komplexe von *AOB*, *BA*, *PCH* (20° C)

Komplex	λ_{max} (nm)	ϵ_{max}	$K_{Ind \cdot SbCl_5}$
<i>AOB</i> · $SbCl_5$	405	12 860	$4 \cdot 10^{-5}$
<i>BA</i> · $SbCl_5$	523	10 950	$4 \cdot 10^{-7}$
<i>PCH</i> · $SbCl_5$	510	6 850	$3 \cdot 10^{-4}$

Hydrolytische Einflüsse wurden nicht festgestellt.

Experimenteller Teil

Sämtliche Operationen wurden in P_2O_5 -trockener N_2 -Atmosphäre ausgeführt.

1,2-Dichloräthan (Fluka, p. a.) wurde über entwässertem $CaCl_2$ vortrocknet, filtriert und fraktioniert, die konstant siedende Fraktion (Sdp. 83° C

unkorr.) 2mal je 24 Stdn. über P_2O_5 am Rückfluß gekocht und fraktioniert: das Destillat reagiert gegen p-Dimethylaminoazobenzol sauer, daher Nachbehandlung (Rückfluß) mit $CaO + CaH_2$ bis zur Neutralreaktion, schließlich abermalige Fraktionierung ($\kappa \leq 10^{-8} \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$).

Konzentriertere Lösungen von $SbCl_5$ gehorchen nicht dem *Lambert—Beerschen* Gesetz, so daß Eichkurven verwendet werden müssen. Die Indikatoren *AB*, *NAB*, *AOB*, vor allem aber ihre Komplexe, sind infolge der *cis—trans*-Isomerie lichtempfindlich (Ausschluß des Tageslichtes). Zur Messung gelangten die stabileren *trans*-Isomeren, deren Reinheit spektrophotometrisch geprüft wurde. Auch *BA* · $SbCl_5$ und *PCH* · $SbCl_5$ sind etwas lichtempfindlich. Die spektrophotometrischen Messungen wurden mit einem Beckman-Gerät DU G 4700 ausgeführt.

Die Komplexe *BA* · $SbCl_5$, *PCH* · $SbCl_5$, *AOB* · $SbCl_5$ wurden bei -20° in wasserfr. CCl_4 hergestellt. *BA* und *PCH* sind in CCl_4 selbst schwer löslich, so daß die Umsetzungen sehr langsam verlaufen. Die Analyse erfolgt nach-chemisch und spektrophotometrisch durch Regenerierung des Indikators, u. zw. durch Lösen der Komplexe in 1,2-Dichloräthan und Zusatz von überschüssigem Tetraäthylammonchlorid; dabei wird der Indikator aus dem Komplex freigesetzt. Wesentlich ist der Regenerierungsversuch, da die nach-chemische Analyse auch bei weitgehend eingetretener Zersetzung theoretische Werte liefern kann.

Komplex	% Cl ber.	% Cl gef.	$\epsilon_{\text{ber.}}$	$\epsilon_{\text{gef.}}$	Farbe
<i>AOB</i> · $SbCl_5$	33,65	35,3	13650	13760	orangerot
<i>BA</i> · $SbCl_5$	33,50	32,2	10940	11360	dunkelviolet
<i>PCH</i> · $SbCl_5$	43,95	33,8	1780	1850	bordeauxrot

ϵ_{ber} = molare Extinktionskoeffizienten der freien Indikatoren bei 324 nm (*AOB*), 390 nm (*BA*) und 415 nm (*PCH*).

Die Komplexe *BA* · $SbCl_5$ und *PCH* · $SbCl_5$ enthalten laut Analyse etwa 4% freien Indikator.